

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

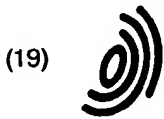
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 822 407 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
04.02.1998 Patentblatt 1998/06

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: G01N 21/55

(21) Anmeldenummer: 97111683.5

(22) Anmeldetag: 10.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 29.07.1996 DE 19630538

(71) Anmelder:  
Forschungszentrum Rossendorf e.V.  
01474 Schönfeld-Weissig (DE)

(72) Erfinder:

- Pham, Minh Tan, Dr.  
01324 Dresden (DE)
- Steiner, Gerald, Dr.  
8340 Schwarzenberg (DE)
- Salzer, Reiner, Prof. Dr.  
04463 Grosspösna (DE)

### (54) Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung optischer Signale und Verfahren zu dessen Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft ein Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung optischer Signale an strukturell inhomogenen, mit metallischen Partikeln ausgestatteten Oberflächen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Kompositmaterials.

Das Phänomen der Resonanzverstärkung optischer Signale in einem solchem Kompositmaterial ist auf die optische Anregung von lokalen, dipolaren Oberflächenplasmonen zurückzuführen und findet potentielle Anwendung in verschiedenen Bereichen, u.a. in elektrooptischen Bauelementen, Speichermedien, der Solar- und Lasertechnik sowie der spektroskopisch-chemischen Analytik.

Erfindungsgemäß ist das Kompositmaterial gekennzeichnet durch eine Oberflächenmorphologie mit metallischen Partikeln einheitlicher Teilchenform, welche lateral zu matrix-fixierten quasi-zweidimensionalen Arrays von Oberflächenheterogenitäten angeordnet sind und vertikal in der planar ausgebildete Dünnschichtmatrixphase verankert sind. Ein solches Kompositmaterial wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren hergestellt, bei welchem die Matrixoberfläche mit einem Ionenstrahl der Zielmetallkomponente beschossen wird, wodurch es zu einer spontanen Bildung, Anordnung und Verankerung der metallischen Partikel kommt. Das Kompositmaterial zeichnet sich in besonderer Weise durch die hohe Stabilität, Reproduzierbarkeit, Fähigkeit der Wiederverwendbarkeit und Verkopplungsfähigkeit mit verschiedenen Strukturen aus. Das Verfahren zur Herstellung ist einfach und flexibel, gestattet die Gewinnung großflächiger Objekte, wie auch die Mikrostrukturierung und Integration, und zeichnet sich durch eine hohe Variabilität in Auswahl und Kombination von Metall- und Matrixmaterial aus.

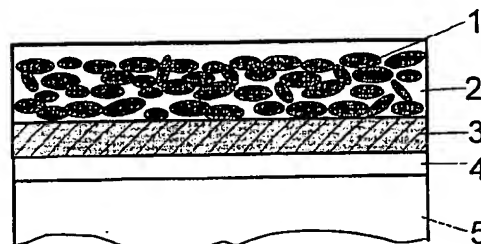


Fig. 2

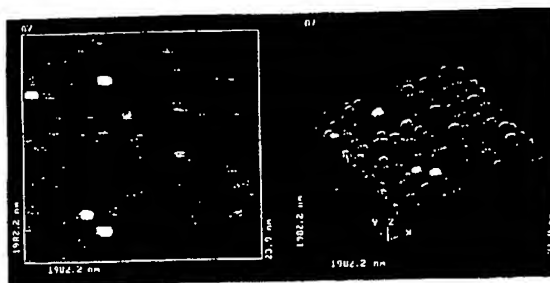


Fig. 2a

EP 0 822 407 A2

## Beschreibung

Die millionenfache Verstärkung optischer Signale an strukturell inhomogenen Oberflächen von Metallen, insbesondere von Ag, Au und Cu ist aus [M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 783-826; A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akerman, J. Phys. Condens. Matt. 4 (1992) 1143-1212] bekannt. Das Phänomen als solches ist auf die optische Anregung von lokalen, dipolaren Oberflächenplasmonen zurückzuführen und findet potentielle Anwendung in verschiedenen Bereichen, u.a. in elektro-optischen Bauelementen, Speichermedien, der Solar- und Lasertechnik sowie der spektroskopisch-chemischen Analytik.

Bekannt ist vor allem die Kretschmann - Konfigurationen [Jorgenson, R.C., Yee, S.S., A fiber -optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, Sensors and Actuators B, 12 (1993) 213-220], wo durch das evaneszente Feld in dünnen Silber- oder Goldschichten Plasmonen angeregt werden. Die Plasmonenresonanz ist u.a. abhängig von der Wellenlänge und vom Einfallswinkel des anregenden Lichtes. Eine auf der metallischen Schicht aufliegende oder anhaftende Substanz führt zur Verschiebung der Resonanz. Diese Verschiebung wird zur Detektion der Substanz genutzt [Raether, H., Surface Plasmons, Springer Verl. Berlin-Heidelb., 1992; Pockrand, I., Surface Plasma Oscillations at Silver Surfaces with thin transparent and absorbing Coatings, Surface Science, 72 (1978), 577-588].

Die Oberflächen - Plasmonen - Resonanz wird vielfältig in der Analytik eingesetzt [Jorgenson, R.C., Yee, S.S., Control of the Dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor, Sensors and Actuators A, 43 (1994), 44-48; Liedberg, B., Lundström, I., Stenberg, E., Principles of biosensing with an extended coupling matrix and surface plasmon resonance, Sens.a.Act., B, 11 (1993), 63-72]. Sie gestattet die Messung von geringsten Änderungen der komplexen Brechungsindex und der Schichtdicke der Substanz. Die zur Erzeugung der Plasmonen notwendige metallische Schicht wird bislang durch thermisches Bedampfen, Sputtern oder reaktives Abscheiden hergestellt. Typische Schichtdicken liegen bei ungefähr 50nm.

Die vielfältigen Probleme bei der Bereitstellung von Materialien mit den erforderlichen, speziell nanometerstrukturierten Metalloberflächen steht einer breiten praktischen Anwendung bisher entgegen, obwohl verschiedene Materialien, die unter Anwendung spezieller Technologien und Verfahren hergestellt werden, bekannt sind.

Bekannt sind z.B. Kolloidlösungen von Ag oder Au, die mit relativ einfachen Mitteln in nahezu einheitlicher Teilchenform und -größe herstellbar sind [R. K. Chang, T. E. Furtak, Eds., Surface Enhanced Raman Scattering, Plenum, New York, 1982]. Nachteilig und kritisch ist die Instabilität, die ihre Ursache in einer unkontrollierbaren Aggregation der Kolloidpartikel hat. Hinzu kommt

die Unhandhabbarkeit mit einem Fluidmedium, insbesondere in bezug auf die Miniaturisierung und Integration. Bekannterweise wird versucht, durch Einlagerung von Kolloidpartikeln in eine Zellulosematrix (z.B. Filterpapier), die Stabilität zu verbessern [US Patent 4674878 (1987)]. Auch die über eine Kovalenzbindung erfolgte Fixierung von Kolloidpartikeln an eine Festkörperoberfläche ist bekannt [R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, M. J. Natan, Science 267 (1995) 1629-1632].

Bekannt sind weiterhin Metalloberflächen, vorwiegend von Ag, die elektrochemisch aufgeraut sind [J. E. Pemberton, M. M. Girard, J. Electroanal. Chem. 217 (1987) 79-92]. Die so hergestellten Oberflächenstrukturen sind im allgemeinen schwer definierbar und charakterisierbar. Ein weiteres Problem ist die Instabilität, da die im elektrochemischen Behandlungsprozeß gebildeten Metallpartikel keine feste Bindung zur Oberfläche besitzen. Oberflächenheterogenitäten mit Ag-Inselstrukturen, die mit Hilfe der Dünnschichttechniken, wie z.B. Vakuumbedampfung und Sputtern hergestellt werden, sind auch bekannt [V.L. Schlegel, T. M. Cotton, Anal. Chem. 63 (1991) 241-247; R. P. Van Duyne, J. C. Hulst, D. A. Treichel, J. Chem. Phys. 99 (1993) 2101-2115] und sehr populär bei Untersuchungen zur Generation von resonanzverstärkten optischen Signalen. Kritisch ist auch hier die auf die schlechte Haftung zurückzuführende Instabilität, sowie auch die Probleme bezüglich Reproduzierbarkeit, Kalibrierung und Wiederverwendbarkeit.

Die auch bekannten, mittels photolithographischer Technologie hergestellten metallischen Oberflächenstrukturen [US Patent 4 407 695 (1983)] im nm-µm-Bereich sind außerordentlich kostenaufwendig und in bezug auf eine breite praktische Anwendung ungeeignet.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung optischer Signale zu schaffen, bei dem die oben angeführten Probleme der Langzeitstabilität, Wiederverwendbarkeit und Reproduzierbarkeit ausgeschlossen sind. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Herstellbarkeit nach derzeit verfügbaren Standardtechnologien. Der Erfindung obliegt deshalb auch die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung des genannten Kompositmaterials bereitzustellen, mit dem dieses für eine breite Anwendungsoption kostengünstig und einfach herstellbar ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Kompositmaterial aus metallischen Partikeln, einer Matrixphase und einem Substrat gelöst, welche zu einer stabilisierten Dünnschichtstruktur aus in die Matrix inkorporierten Metallpartikeln derart konfiguriert sind, daß die Metallpartikel lateral zu quasi-zweidimensionalen, durch die Matrix fixierten Arrays von Oberflächenheterogenitäten angeordnet sind und vertikal verankert in die Matrixphase hineinreichen, wobei die Matrix entweder kompakt ist, oder auf einem als Stützfläche dienen-

den Festkörpersubstrat aufliegt. Die Metallpartikel werden vorzugsweise aus der Gruppe der Münzenmetalle, wie z.B. Ag, Au und Cu oder Pt ausgewählt, obwohl auch andere Metalle einsetzbar sind. Sie sind von einheitlicher, vorzugsweise sphärischer oder sphäroidaler Teilchenform und besitzen einen Bereich für die Teilchengröße, die zwischen nm und  $\mu\text{m}$  liegt. Die Matrix ist vorzugsweise als Dünnschicht ausgebildet und wird aus den Materialgruppen Isolator, Halbleiter oder optisch transparenten Materialien ausgewählt. Typische Beispiele sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , Si, Glas. Das Substratmaterial ist frei wählbar, und kann aus demselben Material wie das der Matrix bestehen. Die Matrixdünnschichten und deren Kopplung an das Substrat werden durch Standardtechniken, wie CVD, Sputtern und thermische Oxidation hergestellt.

Weiterhin wird die Aufgabe bezüglich des Verfahrens zur Herstellung des genannten Kompositmaterials dadurch gelöst, daß die Oberfläche der Matrix mit einem Ionenstrahl der Zielmetallkomponente beschossen wird. Die hohe Relaxationsgeschwindigkeit des Ionenbeschußprozesses, die extrem geringe, durch die Metall-Matrix-Kombination wählbare Löslichkeit des Metalls in der Matrix und die träge Reaktion des Metalls mit den Matrixkomponenten, z.B. Sauerstoff, führen in einem wegen der Zeitunauflöslichkeit spontan erscheinenden Prozeß zur Bildung und Anordnung von sphärischen oder sphäroidalen Metallpartikeln und deren Verankerung in das Matrixnetzwerk. Die Zieloberflächenstruktur mit Metallpartikeln ist quantitativ einstellbar mit Hilfe der Prozeßparameter des Ionenbeschusses. Exponierte wie auch unter einer definierten Matrixdeckschicht vergrabene Metallpartikel können in einem Einschriftprozeß durch Auswahl einer geeigneten Ionenenergie erreicht werden. Der Energiebereich ist angebar für eine beabsichtigte Metall-Matrix-Kombination auf der Basis der bekannten z.B. nach dem TRIM-Verfahren berechneten Ionenreichweite [J. P. Biersack, L. G. Haggmark, Nucl. Instrum. Methods 174 (1980) 275]. Wenn z.B. Ag als Zielmetall verwendet werden soll, werden für eine Matrix aus  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Energien vorzugsweise zwischen 80 und 130 keV und für Matrix aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Si oder Glas Energien unter 60 keV verwendet. Die Partikelgröße und -konzentration sind ebenfalls einstellbar mit Hilfe der Ionendosis und der Ionenstromdichte. Für den Bereich der Partikelgröße zwischen 10 und 100 nm werden vorzugsweise Ionendosen von  $10^{16}$  bis  $5 \cdot 10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> und Stromdichten von 0,2 bis 2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  verwendet.

Mit der Erfindung ist es gelungen, ein Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung von optischen Signalen bereitzustellen mit dem besonderen Vorteil der Stabilität und Definiertheit der Oberflächenstrukturen mit Metallpartikeln im Bereich der Nano-Mikrometer-Teilchengröße, die sich aus der lateralen Fixierung und vertikalen Verankerung in das Matrixnetzwerk ergibt. Für chemisch-analytische Anwendungen, bietet sich die Fähigkeit der Wiederverwendbarkeit, der sicheren Kali-

brierung und Reproduzierbarkeit an, die bislang ein kritisches Problem bei konventionellen Materialien darstellen. Ein weiterer vorteilhafter Aspekt der Erfindung resultiert aus dem Herstellungsverfahren. Die Partikelbildung und deren Verankerung an eine Matrix erfolgt in situ in einem Einschriftprozeß, mit dem exponierte wie auch vergrabene Oberflächenheterogenitäten für eine frei wählbare Kombination Metall-Matrix realisierbar sind. Großflächige Oberflächenstrukturen, wie auch Integration und Mikrostrukturierung sind erreichbar mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens. Potentielle Anwendungen sind in Bereichen der spektroskopisch-chemischen Analytik und Sensorik für Biomedizin und Biomaterialien, der elektro-optischen Systeme, der Laser- und Solartechnik zu sehen.

Nachfolgend werden bevorzugte Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Kompositmaterials und dessen Herstellungsverfahrens näher erläutert. In den Figuren zeigen, jeweils bezogen auf die Zählung der Ausführungsbeispiele:

Fig. 1 und Fig. 2

Schnittdarstellungen des Kompositmaterials

Fig. 1a

AFM-Aufnahmen der Oberfläche des Kompositmaterials

Fig. 1b

Querschnittprofilinien von Fig. 1a

Fig. 1c

die Partikelgrößenverteilung für eine Oberfläche nach Fig. 1a für jeweils zwei verschiedene Implantationsdosen

Fig. 2 a, Fig. 3 a und Fig. 4

AFM-Aufnahmen der Oberflächen des Kompositmaterials

Fig. 3 b

die AFM-Aufnahme der Oberfläche nach Fig. 3a nach Entfernung einer obersten Deckschicht und Partikelfreilegung

Fig. 5

die schematische Darstellung einer Meßanordnung mit Kontakt des Kompositmaterials mit einem Analyten

Fig. 6

die Schnittdarstellung des als optische Faser gestalteten Kompositmaterials

Das erste Beispiel bedient sich als Ausgangsmaterial einer kommerziell erhältlichen, standardmäßig in der Halbleitertechnologie eingesetzten Siliziumscheibe 5 mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Schichtdicke von 0,4 mm, welche vom p-Typ ist und eine (100)-Kristallorientierung und einen spezifischen Widerstand von 12 bis 20 Ohm cm aufweist. In einem ersten Verfahrensschritt wird die Si-Scheibe durch thermische Oxidation mit einer 70 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht, als Haftschrift 4 fungierend, überzogen. Darauf folgend wird eine ca. 150 nm dicke  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht, den eigentlichen Matrixfilm 2 darstellend, durch reaktives Sputtern

abgeschieden. In einem anschließenden Prozeßschritt werden  $\text{Ag}^+$ -Ionen bei einer Energie von 80 keV in die Matrixschicht implantiert. Die ausgewählte Ionenenergie ermöglicht die Hauptmenge an Ag unmittelbar an der Oberfläche bis zu einer Tiefe von ca. 20 nm zu deponieren. Der Ionenbeschuß führt zur spontanen Bildung von sphärischen Ag-Partikeln, die sich, verankert in das Matrixnetzwerk, dominierend nahe der Oberfläche der Matrixschicht plazieren. In Fig. 1a-c sind morphologische Charakteristika der Oberflächen des erfindungsgemäßen Kompositmaterials gezeigt, wie sie sich aus Messungen mit Atomic Force Microscopy (AFM) ergaben. AFM-Aufnahmen in 2D- und 3D-Darstellung (Fig. 1a), die zugehörigen Querschnittprofilnien (Fig. 1b) und Partikelgrößenverteilung (Fig. 1c) sind dabei für jeweils 2 unterschiedliche Implantationsdosen, nämlich  $2 \cdot 10^{16}$  und  $6 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$  dargestellt. Dies demonstriert augenscheinlich die Einstellbarkeit der Oberflächenheterogenität mittels der Implantationsparameter.

Untersuchungen zur Stabilität des erfindungsgemäßen Kompositmaterials, die unter den Einsatzfall simulierenden, aber vielfach kritischeren Bedingungen einer bis zu 60-minütigen Ultraschallbehandlung in verschiedenen Fluiden wie Wasser, Methanol, Äthanol, Azeton oder Benzol erfolgten, zeigten keine meßbaren Veränderungen der in Fig. 1 a-c dargestellten Oberflächencharakteristika.

Die Beschreibung des 2. Ausführungsbeispiels bezieht sich auf die in Fig. 2 gezeigte Schnittdarstellung. Das Konzept, das als Dünnschicht ausgebildete Matrixmaterial, in diesem Fall eine 100 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht 2, auf einen die mechanische Stützfunktion ausübende und daher in der geometrischen Abmessung nahezu frei wählbaren Träger zu transferieren, wird ebenso wie im Ausführungsbeispiel 1, fortgeführt. Das Aufbringen der  $\text{SiO}_2$ -Matrix 2 erfolgt durch CVD als letzten Verfahrensschritt in der Vorbereitung der Matrix. Die  $\text{SiO}_2$ -Matrix schließt sich einer 100 nm dicken, zuvor ebenfalls durch CVD abgeschiedenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht 3 an, die als Barriere einen durch Diffusion oder Migration ausgelösten Ag-Transport in die Tiefe verhindern soll. Die weitere Schichtkonfiguration ähnelt der im 1. Ausführungsbeispiel und besteht aus einer durch thermische Oxidation erzeugten  $\text{SiO}_2$ -Haftschicht 4 auf einem einkristallinen Si-Wafer 5. Damit ist die Matrix-Vorbereitung abgeschlossen. Im nächsten Verfahrensschritt wird die  $\text{SiO}_2$ -Matrix mit einem Ag-Ionenstrahl bei einer Energie von 58 keV und mit einer Dosis von  $6 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$  beschossen. Anschließend wird zur Freilegung der Ag-Partikel die  $\text{SiO}_2$ -Matrixoberfläche durch naßchemisches Ätzen unter Verwendung einer mit  $\text{NH}_4\text{F}$  gepufferten HF-Lösung abgedünnt. Das resultierende Kompositmaterial unterscheidet sich von dem im 1. Ausführungsbeispiel beschriebenen durch die sphäroidale Form der Ag-Partikel, die die Oberflächenmorphologie bestimmen. Die in Fig. 2 a wiedergegebenen AFM-Aufnahmen zeigen dieses Ergebnis. Der

Prozeß der hier aus atomaren Bausteinen stattfindenden Ag-Partikelbildung durchläuft, wenn auch in einem anderen Zeitmaßstab gleiche Stadien, wie jener aus einer Gas- oder Flüssigphase: Keimbildung, Keimwachstum und Reifen zu makroskopischen Teilchen, die stark vom Massentransport abhängig sind. Dieser Massentransport wird durch die Stapelung zweier Materialschichten unterschiedlicher Barrierewirkung stark moduliert. Die Nitridschicht besitzt eine ausgeprägte Barrierewirkung, dagegen fehlt bei  $\text{SiO}_2$  ein solches Verhalten. Die starke Abbremsung an der Phasengrenze  $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$  und der implantationsinduzierte Strahlendruck führt zu einem verstärkt lateralen Transport von Ag-Atomen, woraus sich bevorzugtes laterales Wachstum und Bildung von sphäroidalen Partikeln ergeben.

Das 3. Ausführungsbeispiel ist ein Kompositmaterial, dessen Oberflächenbereich derart strukturiert ist, daß Ag-Partikel vergraben unterhalb einer definierten Matrixschichtdicke plaziert sind. Konventionell werden zur Herstellung solcher Strukturen mindestens 2 Verfahrensschritte in 2 verschiedenen Apparaturen mit Probentransferieren benötigt. Das hier beschriebene erfindungsgemäße Verfahren gestattet, in einem Prozeßschritt die Ag-Partikelbildung und deren in situ -Verkoppelung an eine Matrixphase zu realisieren. Auf einem aus einkristallinen Silizium bestehenden planaren Substrat wird durch thermische Oxidation eine 150 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Matrixschicht erzeugt. In die Matrix werden  $\text{Ag}^+$ -Ionen bei 50 keV mit einer Dosis von  $6 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$  implantiert. Fig. 3 a zeigt die AFM-Aufnahme der Oberfläche des Kompositmaterials. Fig. 3 b ist eine AFM-Aufnahme der Oberfläche nach der durch chemisches Ätzen erfolgten Entfernung einer 6 nm dünnen obersten Oberflächenschicht, welches die vergrabenen Ag-Partikel freilegt.

In einem vierten Ausführungsbeispiel wird eine planare, 1 mm dicke und oberflächenpolierte Quarzglasplatte als Matrix verwendet. Die Matrix wird einer Reinigungsprozedur unterworfen, die aus einer Ultraschallbehandlung in Aceton und dann in Äthanol für jeweils 10 min. besteht. In einem weiteren Prozeßschritt werden  $\text{Ag}^+$ -Ionen in die Glasoberfläche implantiert, wobei die Implantation zuerst bei einer Energie von 58 keV mit einer Dosis von  $6 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$  und anschließend bei 40 keV mit  $4 \cdot 10^{16} \text{ Ag}^+/\text{cm}^2$  erfolgt. Fig. 4 zeigt die AFM-Aufnahme der Oberfläche.

Fig. 5 zeigt die durch Ionenimplantation in eine als Halbzylinder gestaltete optische Trägermatrix 5 eingebrachten Metallcluster. Die implantierte Oberflächenschicht steht in Kontakt mit einem Analyten 8. Zur Messung der Oberflächen - Plasmonen - Resonanz wird die Clusterschicht 1 von der dem Analyten entgegengesetzten Seite beleuchtet. Das einfallende Licht 6 von der Quelle S kann monochromatischer oder polychromatisch mit einer Winkeldispersion sein. Das reflektierte Licht 7, in dem der zur Plasmonenanregung verbrauchte Anteil fehlt, wird von dem Detektor D erfaßt

und zur Charakterisierung des Analyten ausgewertet.

Fig. 6 zeigt ein Beispiel für eine als optische Faser gestaltete Matrix 5 mit der durch Ionenimplantation im Mantelbereich gebildeten Clusterschicht 1, die wiederum in Kontakt mit einem Analyten gebracht werden kann. Das Licht in der Faser kann durch periodische Totalreflexion oder durch kontinuierliche Brechung geführt werden. Für entsprechende Meßaufgaben kann eine solche Faser langgestreckt, gewickelt, aufgerollt oder auch mäanderförmig mit dem Analyten in Kontakt gebracht werden.

#### Patentansprüche

1. Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung optischer Signale, dadurch gekennzeichnet, daß metallische Partikel in einer Festkörpermatrix lateral zu quasi-zweidimensionalen, durch die Matrix fixierten Arrays von Oberflächenheterogenitäten angeordnet sind und vertikal in der planar ausgebildeten Matrixphase verankert sind. 15
2. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel vorzugsweise aus Ag, Au, Cu, Al, Ti oder Pt bestehen. 25
3. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel eine einheitliche Teilchenform, vorzugsweise sphärisch oder sphäroidal, mit einer Teilchengröße im Bereich zwischen Nanometer und Mikrometer aufweisen. 30
4. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel oberflächenseitig frei zugänglich sind. 35
5. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel durch einen dünnen Matrixfilm mit einer Schichtdicke von max. 10 nm bedeckt sind. 40
6. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel derart angeordnet sind, daß sie elektrisch voneinander isoliert sind. 45
7. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel derart angeordnet sind, daß ein direkter Berührungskontakt zwischen ihnen gewährleistet ist. 50
8. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial vorzugsweise Dielektrika, Halbleiter oder optisch transparente Materialien, eingesetzt sind. 55
9. Kompositmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Matrixmaterial  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Glas oder optisch transparentes Silizium eingesetzt ist.
10. Kompositmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Matrixmaterial als planarer Dünnschicht in einer homogenen Einschicht- oder in einem heterogenen Mehrschichtsystem auf einem mechanischen Träger aufgebracht ist.
11. Kompositmaterial nach Anspruch 1 bzw. 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix bzw. deren Träger als planares Element, Faser oder anders regelmäßig geometrisch geformter Körper gestaltet ist.
12. Kompositmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche der implantierten metallischen Partikel Moleküle oder andere als Rezeptoren fungierende Komponenten immobilisiert sind.
13. Verfahren zur Herstellung des Kompositmaterials zur Resonanzverstärkung optischer Signale entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung, Anordnung und Verankerung der metallischen Partikel in der Festkörpermatrix in einem spontanen Prozeß durch Beschuß der Matrixoberfläche mit einem Ionenstrahl erfolgt, in welchem mindestens die metallische Partikel-Komponente enthalten ist.
14. Verfahren zur Herstellung des Kompositmaterials nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Ionenbeschuß mehrfach wiederholt wird, wobei auch ein Zwischenbeschuß mit Ionen enthalten ist, die nicht mit den metallischen Partikeln identisch sind.
15. Verfahren zur Herstellung des Kompositmaterials nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß für den Zwischenbeschuß vorzugsweise Ionen der Matrixkomponenten oder dem Matrixmaterial gegenüber chemisch indifferenten Ionen eingesetzt werden.
16. Verfahren zur Herstellung von Kompositmaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix durch Standardverfahren der Halbleitertechnologie hergestellt wird.

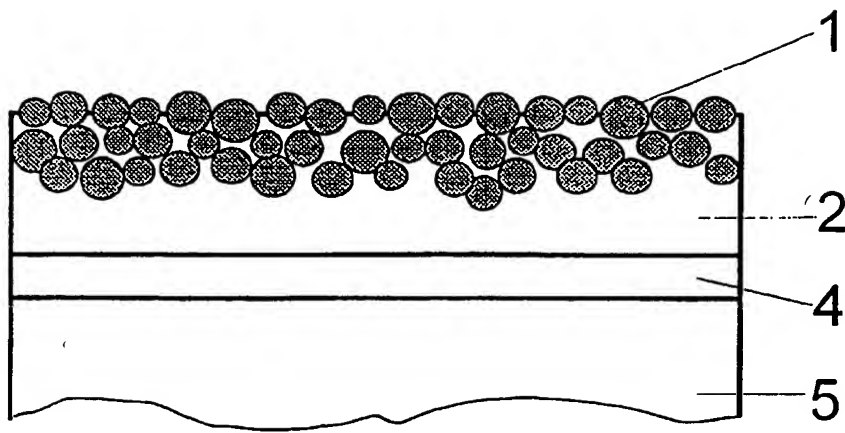


Fig. 1

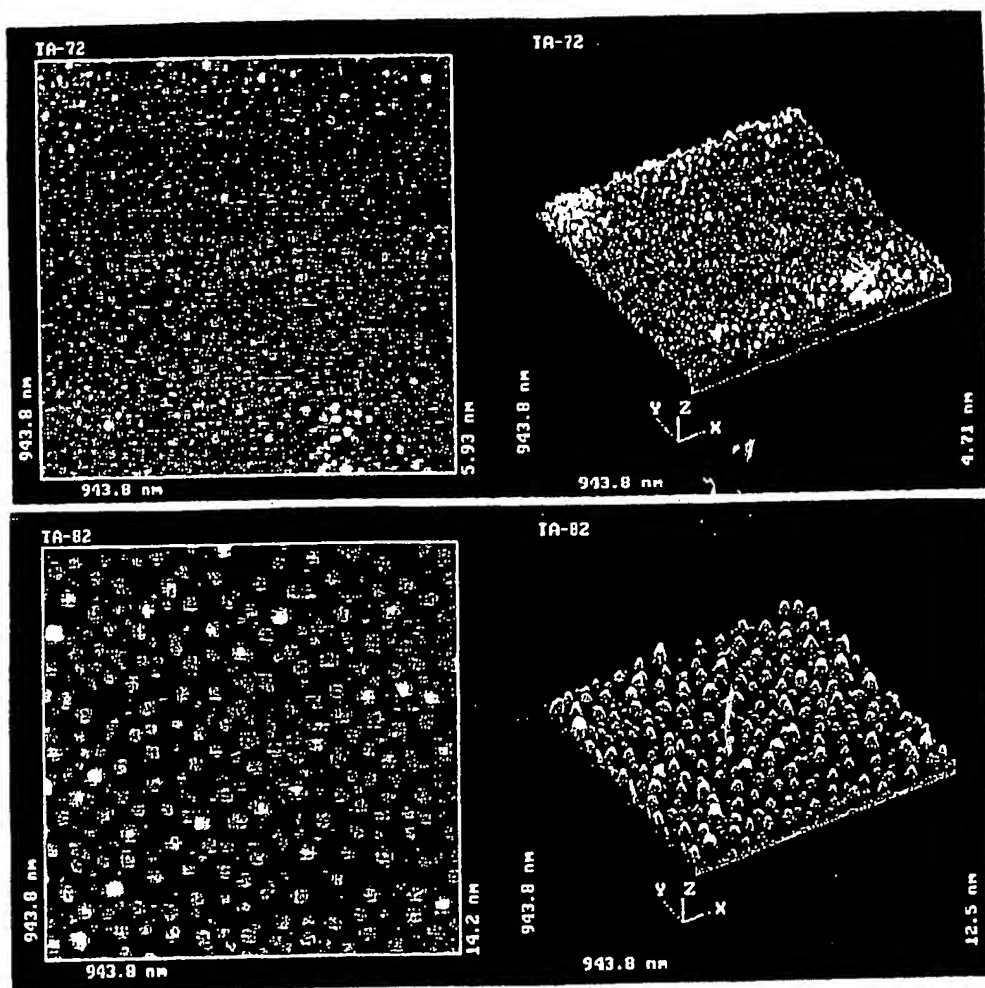


Fig. 1a



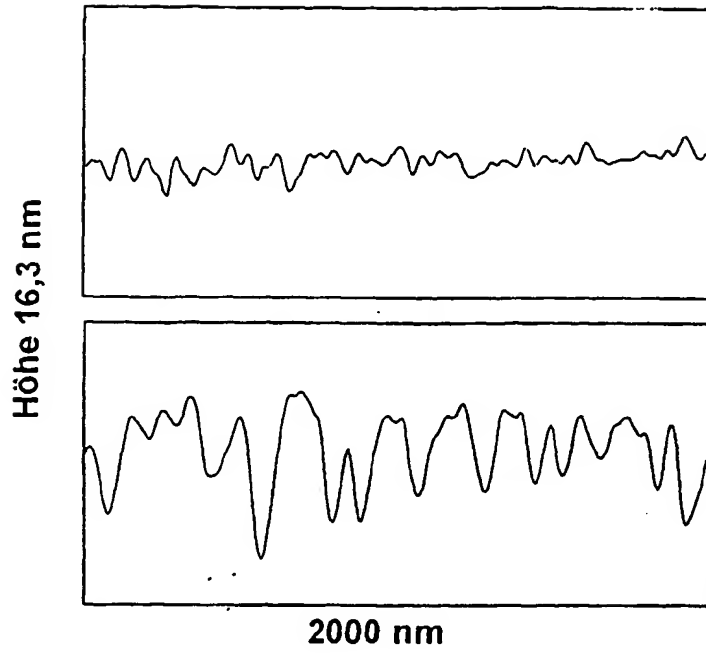


Fig. 1b

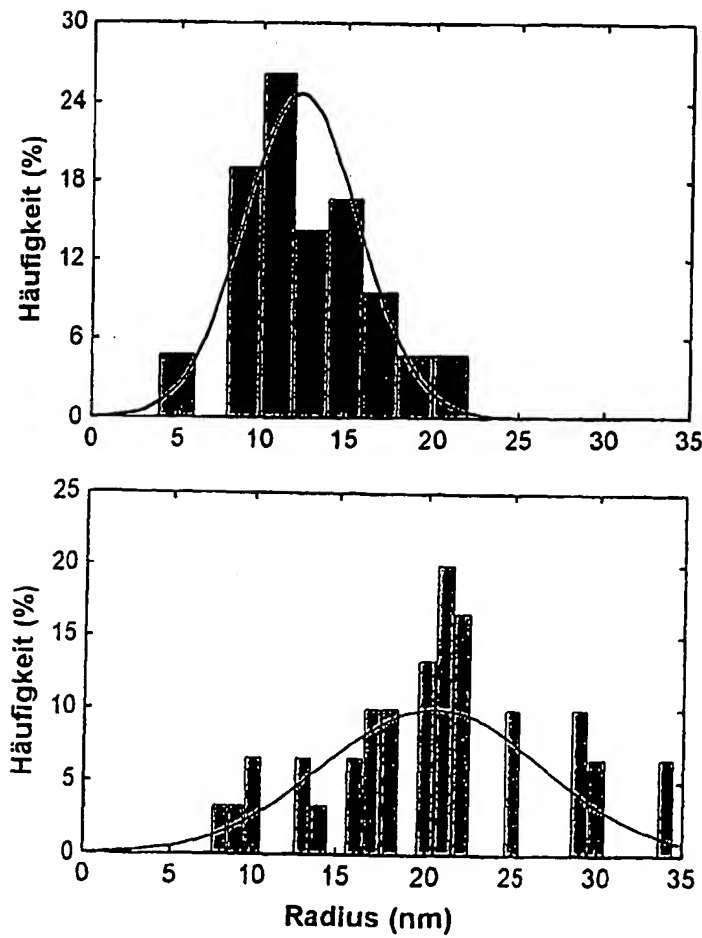


Fig. 1c

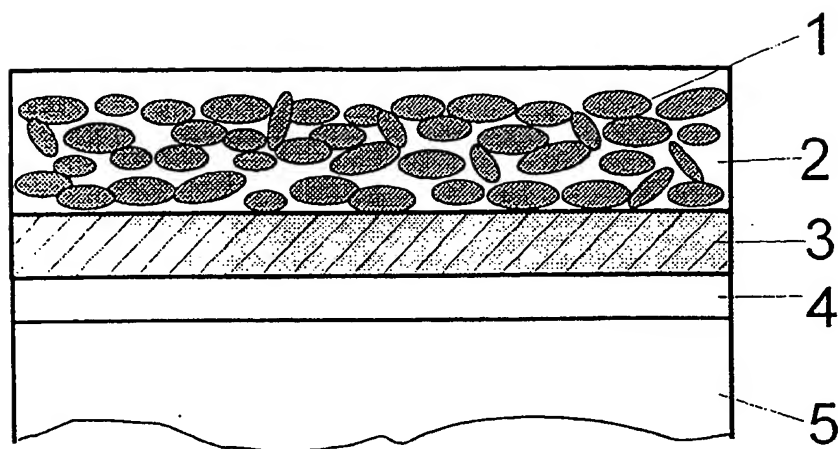


Fig. 2

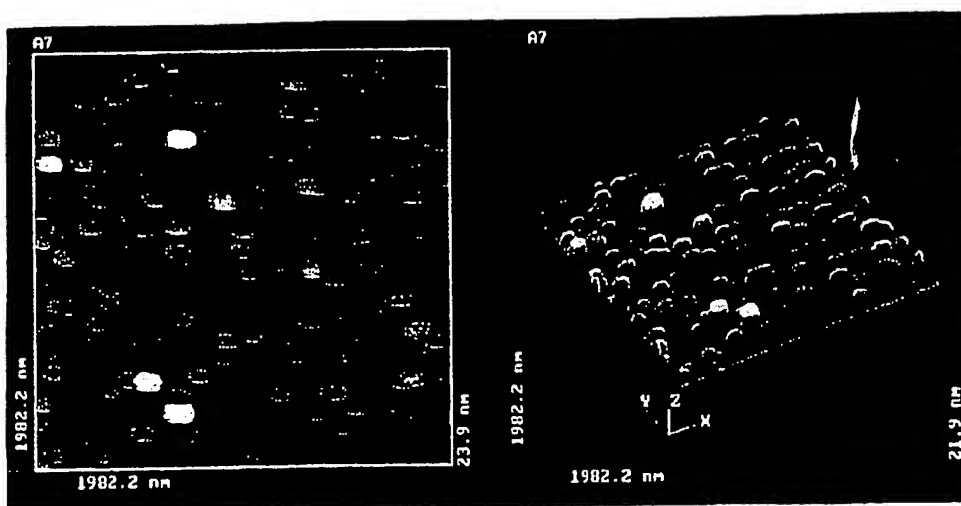


Fig. 2a

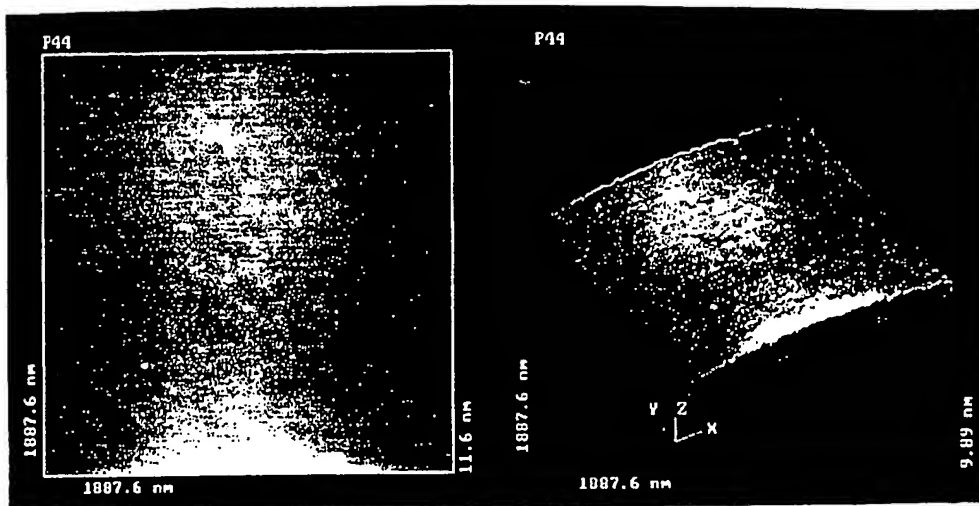


Fig. 3a

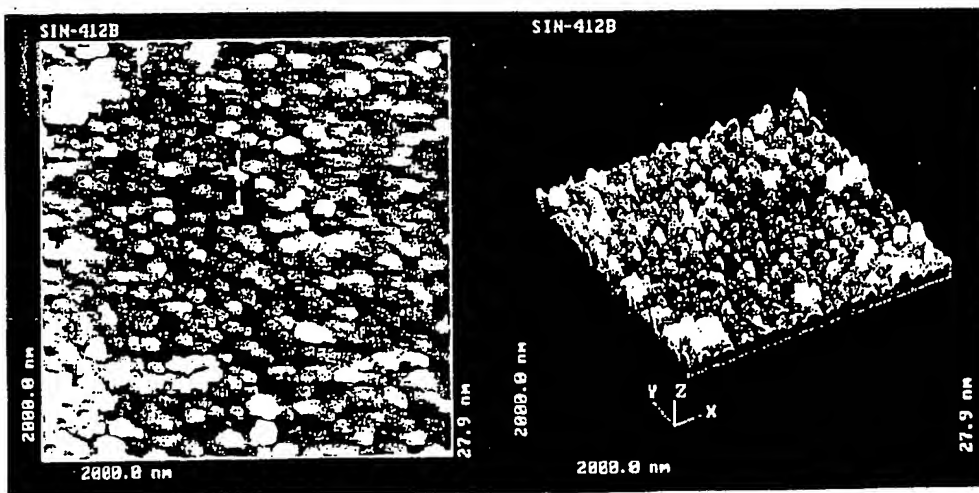


Fig. 3b

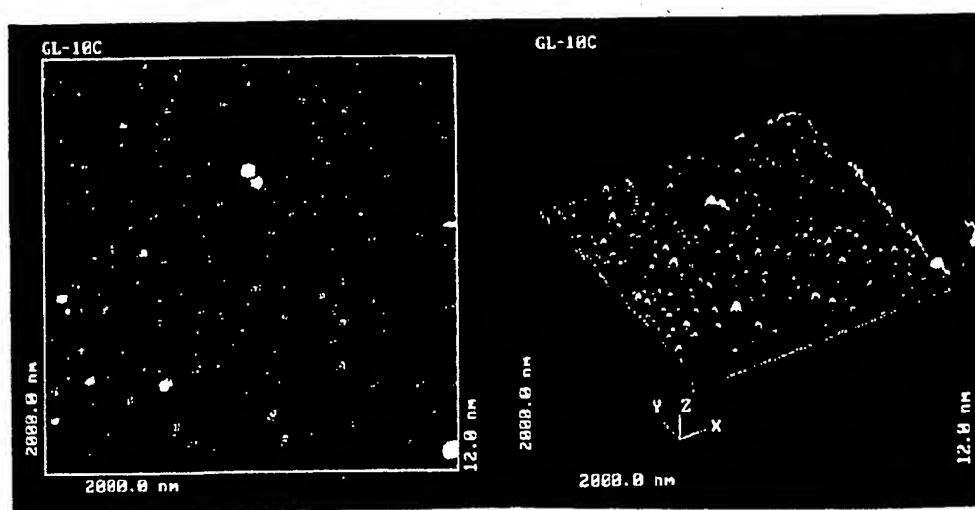


Fig. 4

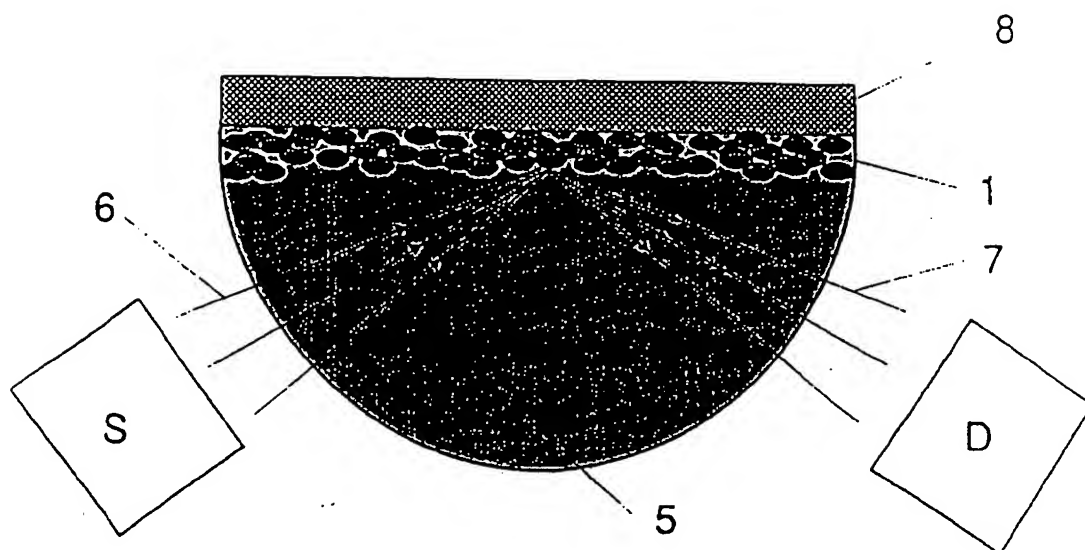


Fig. 5

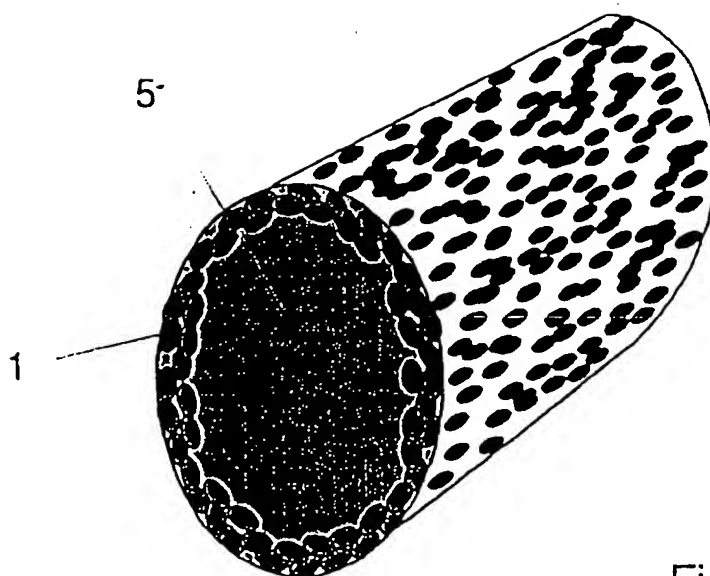
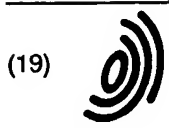


Fig. 6



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 822 407 A3

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
16.06.1999 Patentblatt 1999/24

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: G01N 21/55

(43) Veröffentlichungstag A2:  
04.02.1998 Patentblatt 1998/06

(21) Anmeldenummer: 97111683.5

(22) Anmeldetag: 10.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 29.07.1996 DE 19630538

(71) Anmelder:  
Forschungszentrum Rossendorf e.V.  
01474 Schönfeld-Weissig (DE)

(72) Erfinder:  
• Pham, Minh Tan, Dr.  
01324 Dresden (DE)  
• Steiner, Gerald, Dr.  
8340 Schwarzenberg (DE)  
• Salzer, Reiner, Prof. Dr.  
04463 Grosspösna (DE)

(54) **Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung optischer Signale und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Kompositmaterial zur Resonanzverstärkung optischer Signale an strukturell inhomogenen, mit metallischen Partikeln ausgestatteten Oberflächen sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Kompositmaterials.

Das Phänomen der Resonanzverstärkung optischer Signale in einem solchem Kompositmaterial ist auf die optische Anregung von lokalen, dipolaren Oberflächenplasmonen zurückzuführen und findet potentielle Anwendung in verschiedenen Bereichen, u.a. in elektrooptischen Bauelementen, Speichermedien, der Solar- und Lasertechnik sowie der spektroskopisch-chemischen Analytik.

Erfindungsgemäß ist das Kompositmaterial gekennzeichnet durch eine Oberflächenmorphologie mit metallischen Partikeln einheitlicher Teilchenform, welche lateral zu matrix-fixierten quasi-zweidimensionalen Arrays von Oberflächenheterogenitäten angeordnet sind und vertikal in der planar ausgebildete Dünnschichtmatrixphase verankert sind. Ein solches Kompositmaterial wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren hergestellt, bei welchem die Matrixoberfläche mit einem Ionenstrahl der Zielmetallkomponente beschossen wird, wodurch es zu einer spontanen Bildung, Anordnung und Verankerung der metallischen Partikel kommt. Das Kompositmaterial zeichnet sich in besonderer Weise durch die hohe Stabilität, Reproduzierbarkeit, Fähigkeit der Wiederverwendbarkeit und Verkopplungsfähigkeit mit verschiedenen Strukturen aus. Das Verfahren zur Herstellung ist einfach und flexibel, gestattet die Gewinnung großflächiger Objekte, wie auch die Mikro-

strukturierung und Integration, und zeichnet sich durch eine hohe Variabilität in Auswahl und Kombination von Metall- und Matrixmaterial aus.

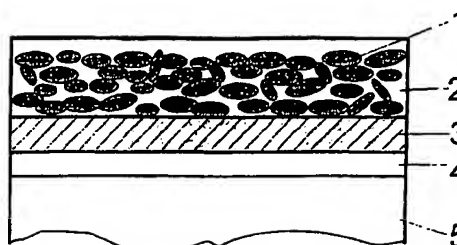


Fig. 2

EP 0 822 407 A3



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 11 1683

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X, O	KISHIMOTO N ET AL: "Negative copper ion implantation into silica glasses at high dose rates and the optical measurements" ION BEAM MODIFICATION OF MATERIALS. TENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION BEAM MODIFICATION OF MATERIALS, ALBUQUERQUE, NM, USA, 1-6 SEPT. 1996, XP004096802 & ISSN 0168-583X, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION B (BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS), Bd. 127/128, Mai 1997 - Mai 1997, Seiten 579-582, * Seite 579 - Seite 580, linke Spalte, Absatz 1 * * Seite 581, rechte Spalte, Absatz 1 *	1-5,8,9, 11,13,16	G01N21/55
X	MOSKOVITS M: "Surface-enhanced spectroscopy" REVIEWS OF MODERN PHYSICS, JULY 1985, USA, Bd. 57, Nr. 3, pt.1, Seiten 783-826, XP002100839 ISSN 0034-6861 * Seite 783 - Seite 784; Abbildung 1 *	1-4,6,8, 9,11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) G01N
X	WEEKS R A ET AL: "Linear and non-linear optical properties of lead nanometer dimension metal particles in silica formed by ion implantation" JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, Bd. 192-193, Dezember 1995, Seite 546-549 XP004076620 * Zusammenfassung * * Seite 548, linke Spalte, Absatz 2 *	1-4,8,9, 11,13,16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>22. April 1999</b>	Prüfer <b>Scheu, M</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503.03.92 (P4/C03)